TRAITE DE COOPERATION EN MATHIRE DE BREVETS

	Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL		
PCT	Destinataire:		
NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT D'UN CHANGEMENT (règle 92bis.1 et instruction administrative 422 du PCT) Date d'expédition (jour/mois/année)	RICALENS, François Direction de la Propriété Industrielle Rhodia Services 40, rue de la Haie-Coq F-93306 Aubervilliers Cedex FRANCE		
27 mars 2001 (27.03.01)			
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R99085	NOTIFICATION IMPORTANTE		
Demande internationale no PCT/FR00/01912	Date du dépôt international (jour/mois/année) 04 juillet 2000 (04.07.00)		
Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui co X le déposant l'inventeur	le mandataire le représentant commun		
Nom et adresse RHODIA*CHIMIE- 25, quai Paul Doumer F-92408 Courbevoie Cedex FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR no de téléphone 01.47.68.20.20 no de télécopieur 01.47.68.16.56 no de téléimprimeur		
Le Bureau international notifie au déposant que le changem la personne le nom X l'adres:			
Nom et adresse RHODIA CHIMIE 26 Quai Alphonse le Gallo F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR FR Ro de téléphone Domicile (nom de l'Etat) FR		
FRANCE	no de télécopieur		
	no de téléimprimeur		
3. Observations complémentaires, le cas échéant:			
4. Une copie de cette notification a été envoyée: X à l'office récepteur à l'administration chargée de la recherche international X à l'administration chargée de l'examen préliminaire international			
Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé: Sean Taylor		
no de télécopieur (41-22) 740.14.35	no de téléphone (41-22) 338.83.38		

TRAITE DE COOPERATION EN MATIL. ¿ DE BREVETS

•	Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL		
PCT	Destinataire:		
NOTIFICATION D'ELECTION (règle 61.2 du PCT) Date d'expédition (jour/mois/année)	Commissioner US Department of Commerce United States Patent and Trademark Office, PCT 2011 South Clark Place Room CP2/5C24 Arlington, VA 22202 ETATS-UNIS D'AMERIQUE		
27 mars 2001 (27.03.01)	en sa qualité d'office élu		
Demande internationale no PCT/FR00/01912	Référence du dossier du déposant ou du mandataire R99085		
Date du dépôt international (jour/mois/année)	Date de priorité (jour/mois/année)		
04 juillet 2000 (04.07.00)	05 juillet 1999 (05.07.99)		
Déposant			
GUIDOT, Gilbert etc			
dans une déclaration visant une élection ultérieure d L'élection X a été faite n'a pas été faite			

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse Fonctionnaire autorisé

Sean Taylor

no de téléphone: (41-22) 338.83.38

TRAITE DE COOPERATION EN MATILAE DE BREVETS

	Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL		
PCT	Destinataire:		
NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT D'UN CHANGEMENT (règle 92bis.1 et instruction administrative 422 du PCT) Date d'expédition (jour/mois/année) 27 mars 2001 (27.03.01)	RICALENS, François Direction de la Propriété Industrielle Rhodia Services 40, rue de la Haie-Coq F-93306 Aubervilliers Cedex FRANCE		
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R99085	NOTIFICATION IMPORTANTE		
Demande internationale no	Date du dépât international (jour/mois/année)		
PCT/FR00/01912	04 juillet 2000 (04.07.00)		
1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui c le déposant l'inventeur Nom et adresse RICALENS, François Rhodia Services Direction de la Propriété Industrielle 25, quai Paul Doumer F-92408 Courbevoie Cedex FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) Nationalité (nom de l'Etat) No de téléphone 01 47 68 05 42 no de télécopieur 01 47 68 16 56 no de téléimprimeur		
2. Le Bureau international notifie au déposant que le changem			
Nom et adresse	Nationalité (nom de l'Etat) Domicile (nom de l'Etat)		
RICALENS, François Direction de la Propriété Industrielle Rhodia Services 40, rue de la Haie-Coq F-93306 Aubervilliers Cedex FRANCE	no de téléphone 01.53.56.54.17 no de télécopieur 01.53.56.54.10 no de téléimprimeur		
3. Observations complémentaires, le cas échéant:	·		
4. Une copie de cette notification a été envoyée: X à l'office récepteur à l'administration chargée de la recherche international X à l'administration chargée de l'examen préliminaire international			
Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé: Sean Taylor no de téléphone (41-22) 338.83.38		



PCT

INFORMATIONS RELATIVES AUX **OFFICES ELUS QUI ONT RECU** NOTIFICATION DE LEUR ELECTION

(règle 61.3 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

RICALENS, François Direction de la Propriété Industrielle Rhodia Services 40, rue de la Haie-Coq F-93306 Aubervilliers Cedex FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année)

27 mars 2001 (27.03.01)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R99085

INFORMATION IMPORTANTE

Demande internationale no PCT/FR00/01912

Date du dépôt international (jour/mois/année) Date de priorité (jour/mois/année) 04 juillet 2000 (04.07.00)

05 juillet 1999 (05.07.99)

Déposant

)

RHODIA CHIMIE etc

1. Le déposant est informé que le Bureau international a, conformément à l'article 31.7), notifié à chacun des offices suivants son élection:

AP:GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW

EP:AT.BE.CH.CY.DE.DK.ES.FI.FR.GB.GR.IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE

National: AU, BG, CA, CN, CZ, DE, IL, JP, KP, KR, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SE, SK, US

2. Les offices suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle ils sont notifiés de leur élection; la notification de leur élection leur sera envoyée par le Bureau international seulement à leur demande:

EA:AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM

OA:BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG

National: AE, AG, AL, AM, AT, AZ, BA, BB, BR, BY, BZ, CH, CR, CU, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB,

GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IN,IS,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MW, MX,MZ,PT,SD,SG,SI,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

3. Il est rappelé au déposant qu'il doit aborder la "phase nationale" auprès de chacun des offices mentionnés ci-dessus avant l'expiration d'un délai de 30 mois à compter de la date de priorité. Pour ce faire, il doit payer la ou les taxes nationales et remettre, si elle est prescrite, une traduction de la demande internationale (article 39.1)a) ainsi que, le cas échéant, une traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)b) et règle 74.1).

Certains offices ont fixé des délais supérieurs au délai mentionné ci-dessus. Pour des renseignements détaillés au sujet des délais applicables et des actes à accomplir à l'ouverture de la phase nationale auprès d'un office donné, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

L'ouverture de la phase régionale européenne est différée jusqu'à l'expiration d'un délai de 31 mois à compter de la date de priorité pour la totalité des Etats désignés aux fins de l'obtention d'un brevet européen.

> Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes

Fonctionnaire autorisé:

Sean Taylor

1211 Genève 20, Suisse

no de téléphone (41-22) 338.83.38

PCT 25 JAN, 2001

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA COMMUNICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

RICALENS, François **Rhodia Services** Direction de la Propriété Industrielle 25, quai Paul Doumer

F-92408 Courbevoie Cedex **FRANCE**

Date d'expédition (jour/mois/année)

11 janvier 2001 (11.01.01)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R99085

AVIS IMPORTANT

Demande internationale no PCT/FR00/01912

Date du dépôt international (jour/mois/année) Date de priorité (jour/mois/année) 04 juillet 2000 (04.07.00)

05 juillet 1999 (05.07.99)

Déposant

RHODIA CHIMIE etc

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants: AG,AU,BZ,DZ,KP,KR,MZ,US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:

AE,AL,AM,AP,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CN,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,EA,EE,EP,ES,FI,GB,GD, ${\sf GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,}$ NO,NZ,OA,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le 11 janvier 2001 (11.01.01) sous le numéro WO 01/02347

RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.-

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre Il ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

> Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse

Fonctionnaire autorisé

J. Zahra

no de téléphone (41-22) 338.83.38



Suite du formulaire PCT/IB/303-

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA COMMUNICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

Date d'expédition (jour/mois/année) 11 janvier 2001 (11.01.01)	AVIS IMPORTANT		
Référence du dossier du déposant ou du mandataire	Demande internationale no		
. R99085	PCT/FR00/01912		
Il est notifié au déposant que, au moment de l'établissem nodifications selon l'article 19 n'était pas encore expiré et q léclaration l'informant que le déposant ne souhaitait pas pr	nent du présent avis, le délai fixé à la règle 46.1 pour le dépôt de que le Bureau international n'avait pas reçu de modications ni de résenter de modifications.		
	•		
·			
×			

)

TRAITE DE COOPERATION EN MATIRE DE BREVETS

E 2 AVR 2007 Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL PCT Destinataire: RICALENS, François NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT Direction de la Propriété D'UN CHANGEMENT Industrielle **Rhodia Services** (règle 92bis.1 et 40, rue de la Haie-Coq instruction administrative 422 du PCT) F-93306 Aubervilliers Cedex **FRANCE** Date d'expédition (jour/mois/année) 27 mars 2001 (27.03.01) Référence du dossier du déposant ou du mandataire NOTIFICATION IMPORTANTE R99085 Date du dépôt international (jour/mois/année) Demande internationale no 04 juillet 2000 (04.07.00) PCT/FR00/01912 1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne: le représentant commun | X | le déposant l'inventeur le mandataire Nationalité (nom de l'Etat) Domicile (nom de l'Etat) Nom et adresse FR · FR **RHODIA CHIMIE** 25, quai Paul Doumer F-92408 Courbevoie Cedex no de téléphone 01.47.68.20.20 FRANCE no de télécopieur 01.47.68.16.56 no de téléimprimeur 2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne: l'adresse la nationalité le domicile la personne le nom Domicile (nom de l'Etat) Nationalité (nom de l'Etat) Nom et adresse FR FR RHODIA CHIMIE 26 Quai Alphonse le Gallo F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex no de téléphone **FRANCE** no de télécopieur no de téléimprimeur 3. Observations complémentaires, le cas échéant: 4. Une copie de cette notification a été envoyée: à l'office récepteur aux offices désignés concernés à l'administration chargée de la recherche internationale aux offices élus concernés à l'administration chargée de l'examen préliminaire international autre destinataire: Fonctionnaire autorisé: Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes Sean Taylor 1211 Genève 20, Suisse

no de téléphone (41-22) 338.83.38



4	$\overline{}$
1	\sim
1	

- 2 AVH ZUUI	Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL
PCT	Destinataire:
NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT D'UN CHANGEMENT (règle 92bis.1 et instruction administrative 422 du PCT)	RICALENS, François Direction de la Propriété Industrielle Rhodia Services 40, rue de la Haie-Coq F-93306 Aubervilliers Cedex FRANCE
Date d'expédition (jour/mois/année)	FRANCE
27 mars 2001 (27.03.01)	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R99085	NOTIFICATION IMPORTANTE
Demande internationale no	Date du dépôt international (jour/mois/année)
PCT/FR00/01912	04 juillet 2000 (04.07.00)
1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui co	
Nom et adresse	Nationalite (nom de l'État)
RICALENS, François Rhodia Services	no de téléphone
Direction de la Propriété Industrielle	01 47 68 05 42
25, quai Paul Doumer	no de télécopieur
F-92408 Courbevoie Cedex FRANCE	01 47 68 16 56
	no de téléimprimeur
2. Le Bureau international notifie au déposant que le changeme	ent indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:
la personne le nom X l'adress	
Nom et adresse	Nationalité (nom de l'Etat) Domicile (nom de l'Etat)
RICALENS, François	
Direction de la Propriété Industrielle	no de téléphone
Rhodia Services	01.53.56.54.17
40, rue de la Haie-Coq F-93306 Aubervilliers Cedex	no de télécopieur 01.53.56.54.10
FRANCE	no de téléimprimeur
	no de telempimos.
3. Observations complémentaires, le cas échéant:	
4. Une copie de cette notification a été envoyée:	·
X à l'office récepteur	aux offices désignés concernés
à l'administration chargée de la recherche international	e X aux offices élus concernés
X à l'administration chargée de l'examen préliminaire inte	
	Fonctionnaire autorisé:
Bureau international de l'OMPI	_ 1
34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Sean Taylor
no de télécopieur (41-22) 740.14.35	no de téléphone (41-22) 338.83.38

no de télécopieur (41-22) 740.14.35 Formulaire PCT/IB/306 (mars 1994)

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R99085			POUR SUITE A DO	NNER	voir la notif préliminaire	ication de transmission du rapport d'examen e international (formulaire PCT/IPEA/416)
Demande internationale n°			Date du dépot internation	al (jour/m	ois/année)	Date de priorité (jour/mois/année)
PCT/FRO	00/01	912	04/07/2000			05/07/1999
Classification C07C263		mationale des brevets (CIB) ou à la fois classification n	ationale e	t CIB	
Déposant RHODIA	CHI	ИIE				
1. Le pro	ésent ationa	rapport d'examen prélin al, est transmis au dépos	ninaire international, état sant conformément à l'ai	oli par l'a rticle 36.	dministarati	on chargée de l'examen préliminaire
2. Ce R	APPC	RT comprend 6 feuilles,	, y compris la présente f	euille de	couverture.	
é l' a	té mo admin idmini	difiées et qui servent de	base au présent rappor amen préliminaire interr	t ou de f	euilles cont	es revendications ou des dessins qui ont enant des rectifications faites auprès de 70.16 et l'instruction 607 des Instructions
	ésent ⊠	•	ications relatives aux po	oints suiv	ants:	•
I II		Base du rapport Priorité				
III			n d'opinion quant à la no e	ouveauté	, l'activité in	ventive et la possibilité
IV		Absence d'unité de l'in				
٧	⊠	Déclaration motivée se d'application industriell	elon l'article 35(2) quant e e; citations et explication	à la nouv ns à l'app	reauté, l'acti oui de cette	ivité inventive et la possibilité déclaration
VI		Certains documents cit	tés			
VII	\boxtimes	Irrégularités dans la de	emande internationale			
VIII	×	Observations relatives	à la demande internatio	nale		
Date de pro		tion de la demande d'exame	en préliminaire	Date d'a	chèvement d	u présent rapport
30/01/20	01			20.11.20	001	
	rélimin	postale de l'administration cl aire international:	hargée de	Fonction	nnaire autoris	6 Estations monage
9)	D-80	ce européen des brevets 0298 Munich +49 89 2399 - 0 Tx: 52365	6 epmu d	Bedel,	С	Association of the state of the
	Fax	+49 89 2399 - 4465		N° de té	léphone +49	89 2399 2506

RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/01912

I. Base du rapport

1.	. En ce qui concerne les éléments de la demande internationale (les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)):		
	Des	cription, pages:	
	1-8	•	version initiale
	Rev	rendications, N°:	
	1-15	5 V	version initiale
2.	lui c	ce qui concerne la la ont été remis dans la née sous ce point.	ngue, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire
	Ces	éléments étaient à l	a disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :
		la langue d'une trad	luction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
		la langue de publica	ation de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
		la langue de la trade 55.3).	uction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou
3.	inte	ce qui concerne les s rnationale (le cas éc uences :	séquences de nucléotides ou d'acide aminés divulguées dans la demande héant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des
		contenu dans la del	mande internationale, sous forme écrite.
		déposé avec la den	nande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
		remis ultérieuremer	nt à l'administration, sous forme écrite.
		remis ultérieuremer	nt à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
		La déclaration, selo de la divulgation fai	n laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà te dans la demande telle que déposée, a été fournie.
		La déclaration, selo celles du listages de	n laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à es séquences Présenté par écrit, a été fournie.
4.	Les	modifications ont er	ntraîné l'annulation :
		de la description,	pages:
		des revendications,	n ^{os} :
		des dessins,	feuilles:

RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/01912

5.		Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :
		(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)
6.	Obs	ervations complémentaires, le cas échéant :
111.		ence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application ustrielle
1.	La c (ne	juestion de savoir si l'objet de l'invention revendiquée semble être nouveau, impliquer une activité inventive pas être évident) ou être susceptible d'application industrielle n'a pas été examinée pour ce qui concerne :
		l'ensemble de la demande internationale.
	×	les revendications n°s 9.
pa	rce c	que :
		la demande internationale, ou les revendications n°s en question, se rapportent à l'objet suivant, à l'égard duquel l'administration chargée de l'examen préliminaire international n'est pas tenue effectuer un examen préliminaire international <i>(préciser)</i> :
	⊠	la description, les revendications ou les dessins (<i>en indiquer les éléments ci-dessous</i>), ou les revendications n^{∞} 9 en question ne sont pas clairs, de sorte qu'il n'est pas possible de formuler une opinion valable (<i>préciser</i>): voir feuille séparée
		les revendications, ou les revendications $n^{\circ s}$ en question, ne se fondent pas de façon adéquate sur la description, de sorte qu'il n'est pas possible de formuler une opinion valable.
		il n'a pas été établi de rapport de recherche internationale pour les revendications n°s en question.
2.	l'anı	istage des séquences de nucléotides ou d'acides aminés n'est pas conforme à la norme prévue dans nexe C des instructions administratives, de sorte qu'il n'est pas possible d'effectuer un examen préliminaire rnational significatif:
		le listage présenté par écrit n'a pas été fourni ou n'est pas conforme à la norme.
		le listage sous forme déchiffrable par ordinateur n'a pas été fourni ou n'est pas conforme à la norme.
		to notage code to the documents par of an area. The past of the tree past comments and the ment
V.	Déc d'ap	elaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité oplication industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
1.	Déc	elaration

RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/01912

Nouveauté Oui: Revendications 6,8,13

Non: Revendications 1-5,7,10-12,14 et 15

Activité inventive Oui : Revendications 13

Non: Revendications 6,8

Possibilité d'application industrielle Oui : Revendications 1-15

Non: Revendications

2. Citations et explications voir feuille séparée

VII. Irrégularités dans la demande internationale

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées : voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description : voir feuille séparée

Concernant le point III

Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle

Voir point VIII

Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Il est fait référence au document suivant:

D1: GB 955 898 A (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 1962 cité dans la demande

Ce document divulgue dans l'exemple 1 un procédé de fabrication d'isocyanate aromatique comprenant le traitement du p-trichlorométhylphényl isocyanate par de l'HF pour donner un mélange intermédiaire de p-trifluorométhylphényl fluorure de carbamoyle et de p-chlorodifluorométhylphényl fluorure de carbamoyle qui sont à leur tour transformés en isocyanate correspondant par addition de xylène comme solvant et chauffage à 135°C.

Dans l'exemple 2, un o-chlorobenzyle isocyanate est de la même façon transformé en o-difluorométhylphényl- et en o-chlorofluorométhylphényl isocyanate par chauffage à 120 °C dans le chlorobenzène.

L'objet des revendications 1-5, 7, 10-12, 14 et 15 n'est donc pas nouveau au sens de l'Article 33(2) PCT.

2. L'objet de la revendication 6 et 8 diffère de D1 par le fait que le carbamoyle et l'HF sont introduits dans le solvant alors que dans D1 le solvant est introduit dans le milieu réactionnel contenant le carbamoyle et l'HF.

D'après la demande il en résulte une très nette différence de rendement puisque le trifluorométhylphényl isocyanate est obtenu avec un rendement de 35% dans D1 et de 76 à 92% dans la présente demande (voir tableau p.7).

La présente autorité de par ses connaissances techniques considère comme fort douteux qu'une telle différence de rendement soit simplement due à l'ordre

d'adjonction des réactifs et du solvant. Les caractéristiques techniques des revendications 6 et 8 ne résolvent donc très probablement pas à elles seules le problème technique d'amélioration de rendement par rapport au procédé de D1 et par conséquent, les dites revendications ne sont pas inventives au sens de l'Article 33(3) PCT.

L'objet de la revendication 13 ne semble ni divulgué ni suggéré par l'état de la technique disponible (Article 33(2) et (3) PCT).

Le choix non-évident de cette caractéristique technique semble plus à même d'expliquer l'importante différence de rendement entre le procédé D1 et celui de la présente demande.

Concernant le point VII

Irrégularités dans la demande internationale

L'emploi de terme "avantageusement", "tel que " ou "préférentiellement" dans les revendications n'est pas considéré comme restrictif quant à la portée des dites revendications.

Concernant le point VIII

Observations relatives à la demande internationale

L'objet de la revendication 9 est particulièrement obscure, la présente autorité ne voyant en particulier pas ce que la demanderesse entend par l'expression "dans les 10 derniers 90% de la durée de la réaction". De plus cette revendication ne semble pas soutenue par la description ce qui est contraire aux exigences de l'Article 6 PCT.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or Agent's file reference R99085		ee Notification of Transmittal of International Preliminary camination Report (Form PCT/IPEA/416)			
International application No. PCT/FR00/01912	International filing date (day/month/year) Priority date (day/month/year) 04/07/2000 05/07/1999				
International Patent Classification (IPC) or na C07C263/04	ational classification and IPC				
Applicant RHODIA CHIMIE					
 This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36. This REPORT consists of a total of 6 sheets including this title page. This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16) 					
and Instruction 607 of Administrative	re Instructions of the PCT).				
These annexes consist of a total of	sheets.	•			
This report contains indications relating to	to the following items:				
I 🛛 Basis of the report					
II 🔲 Priority		•			
III 🛛 Non-establishment of d	opinion with regard to novelty, inve	ntive step and industrial applicability			
IV 🔲 Lack of unity of invention	on				
	according to Article 35(2) with recons supporting such statement	gard to novelty, inventive step or industrial applicability;			
VI 🔲 Certain documents cite	ed				
VII Certain defects in the in	nternational application				
VIII Certain observations of	n the international application	·			
Date of submission of the demand	Date of ∞	empletion of this report			
30/01/2001	20.11.200	1			
Name and mailing address of the IPEA/ European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0, Tx: 5236 Fax: +49 89 2399 - 4465	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	d officer:			





PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To:

RICALENS, François RHODIA SERVICES Direction de la Propriété 40, rue de la Haie-Coq 93306 Aubervilliers Cedex FRANCE PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 71.1)

Date of mailing (day/month/year)
20.11.2001

Applicant's or agent's file reference
R99085

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/FR00/01912

Applicant
RHODIA CHIMIE

- The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary examination report and its annexes, if any, established on the international application.
- 2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
- 3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.
- 4. REMINDER

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the International preliminary examination report. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

Name and mailing address of the IPEA/

Authorized officer:



European Patent Office D-80298 Munich Tel. + 49 89 2399 - 0, Tx: 523656 epmu d Fax: + 49 89 2399 - 4465

Roche, S

Tel. +49 89 2399-8031



International application No. PCT/FR00/01912

ı.	Ва	sis of the report
1. This report has been drawn up on the basis of the following elements (the replacement sheets reby the receiving office in response to an invitation according to Article 14 are considered in the preport as "originally filed" and are not annexed to the report as they contain no amendments (Rules and 70.17).):		
	De	scription, pages:
	1-8	as originally filed
	Cla	ims, No.:
	1-1	5 as originally filed
2.		h regard to the language , all the elements marked above were available or furnished to this Authority ne language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.
	The	se elements were available or furnished to this Authority in the following language which is:
		the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
		the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
		the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).
3.		n regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:
		contained in the international application in written form.
		filed together with the international application in computer readable form.
		furnished subsequently to this Authority in written form.
		furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
		The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
		The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.
I.	The	amendments have resulted in the cancellation of:
		the description, pages:
		☐ the claims, Nos.:
		the drawings, sheets/fig:

International application No. PCT/FR00/01912

•		
5.		This report has been written disregarding (some of) the amendments, which were considered as going beyond the description of the invention, as filed, as is indicated below (Rule 70.2(c)):
		(All replacement sheets comprising amendments of this nature should be indicated in point 1 and attached to this report).
6.	Ado	ditional observations, if necessary:
III.	Nor	n-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
1.		questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non-ious), or to be industrially applicable have not been examined in respect of:
		the entire international application,
	\boxtimes	claims Nos. 9.
	bec	ause:
		the said international application, or the said claims Nos. relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination (specify):
	\boxtimes	the description, claims or drawings (indicate particular elements below) or said claims Nos. 9 are so unclear that no meaningful opinion could be formed (specify): see separate sheet
		the claims, or said claims Nos. are so inadequately supported by the description that no meaningful opinion could be formed.
		no international search report has been established for said claims Nos.
2.	nucle	eaningful international preliminary examination cannot be carried out due to the failure of the eotide and/or amino acid sequence listing to comply with the standard provided for in Annex C of the inistrative Instructions:
		the written form has not been furnished or does not comply with the standard.
		the computer readable form has not been furnished or does not comply with the standard.
٧.		soned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial licability: citations and explanations supporting such statement

1. Statement

International application No. PCT/FR00/01912

Novelty Yes: Claims 6,8,13

No: Claims 1-5,7,10-12,14 and 15

Inventive Step Yes: Claims 13

No: Claims 6,8

Industrial Applicability

Yes: Claims
1-15
No: Claims

2. Citations and explanations see separate sheet

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted: see separate sheet

VIII. Certain observations in the international application

The following observations on the clarity of the claims, descriptions, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made: see separate sheet

Regarding Point III

Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

See point VIII

Regarding Point V

Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step and industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Reference is made to the following document:

D1: GB 955 898 A (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 1962, cited in the application

This document discloses, in example 1, a process for the manufacture of aromatic isocyanate comprising the treatment of p-trichloromethylphenyl isocyanate with HF to give an intermediate mixture of p-trifluoromethylphenylcarbamoyl fluoride and of p-chlorodifluoromethylphenylcarbamoyl fluoride, which are in their turn converted into the corresponding isocyanate by addition of xylene as solvent and heating at 135°C.

In example 2, an o-chlorobenzyl isocyanate is converted in the same way into o-difluoromethylphenyl isocyanate and into o-chlorofluoromethylphenyl isocyanate by heating at 120°C in chlorobenzene.

The subject matter of claims 1-5, 7, 10-12, 14 and 15 is therefore not novel within the meaning of Article 33(2) PCT.

2. The subject matter of claims 6 and 8 differs from D1 in that the carbamoyl and the HF are introduced into the solvent, whereas, in D1, the solvent is introduced into the reaction medium comprising the carbamoyl and the HF. According to the application, this results in a very marked difference in yield, since trifluoromethylphenyl isocyanate is obtained with a yield of 35% in D1 and of 76 to 92% in the present application (see table p.7).

The present expert, from his technical knowledge, considers it highly doubtful that such a difference in yield is due simply to the order of addition of the reactants and solvent. The technical characteristics of claims 6 and 8 therefore very probably do not by themselves alone solve the technical problem of improvement in yield with respect to the process of D1 and consequently said claims are not inventive within the meaning of Article 33(3)

PCT.

The subject matter of claim 13 appears to be neither disclosed nor suggested by the available state of the art (Article 33(2) and (3) PCT).

The non-obvious choice of this technical characteristic seems to be able to better explain the large difference in yield between the D1 process and that of the present application.

Regarding Point VII

Certain defects in the international application

The use of the terms "advantageously", "such as" or "preferably" in the claims is not regarded as restricting the scope of said claims.

Regarding point VIII

Certain observations on the international application

The subject matter of claim 9 is particularly obscure, the present expert in particular not understanding what the Applicant Company means by the expression "in the 10 final 90% of the reaction duration". Furthermore, this claim does not appear to be supported by the description, which is contrary to the requirements of Article 6 PCT.

73 MCA 33.2

Expéditeur : L'ADMINISTRATION CHARGEE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT

Destinataire

RHODIA SERVICES

Dir. Propriété Industrielle A l'att. de RICALENS, François 25, quai Paul Doumer F-92408 COURBEVOIE CEDEX

FRANCE

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE **OU DE LA DECLARATION**

(règle 44.1 du PCT)

	Date d'expédition (jour/mois/année) 29/11/2000
Référence du dossier du déposant ou du mandataire	POUR SUITE A DONNER
R99085	voir les paragraphes 1 et 4 ci-après
Demande internationale n°	Date du dépôt international
PCT/FR 00/01912	(jour/mois/année) 04/07/2000
Déposant	•
RHODIA CHIMIE	

1. X	II est notifié au	déposant que le rapport de recherche internationale a été établi et lui est transmis ci-joint.
	Dépôt de mod Le déposant po	lifications et d'une déclaration selon l'article 19 : eut, s'il le souhaite, modifier les revendications de la demande internationale (voir la règle 46):
	Quand?	Le délai dans lequel les modifications doivent être déposées est de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale ; pour plus de précisions, voir cependant les notes figurant sur la feuille d'accompagnement.
	Où?	Directement auprès du Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse n° de télécopieur: (41–22)740.14.35
	Pour des inst	ructions plus détaillées, voir les notes sur la feuille d'accompagnement.
2.	Il est notifié au	déposant qu'il ne sera pas établi de rapport de recherche internationale et la déclaration à cet effet, prévue la), est transmise ci-joint.
з. 🔲		cerne la réserve pouvant être formulée, conformément à la règle 40.2, à l'égard du paiement d'une ou xes additionnelles, il est notifié au déposant que
		e ainsi que la décision y relative ont été transmises au Bureau international en même temps que la requête sant tendant à ce que le texte de la réserve et celui de la décision en question soient notifiés aux offices s.
	la réserv	e n'a encore fait l'objet d'aucune décision; dès qu'une décision aura été prise, le déposant en sera avisé.
4. Mes	ure(s) consécu	itive(s): Il est rappelé au déposant ce qui suit:
Bı ur	reau internation le déclaration de	on d'un délai de 18 mois à compter de la date de priorité, la demande internationale sera publiée par le lal. Si le déposant souhaite éviter ou différer la publication, il doit faire parvenir au Bureau international e retrait de la demande internationale, ou de la revendication de priorité, conformément aux règles , respectivement, avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale.
in	ternational s'il so	mois à compter de la date de priorité, le déposant doit présenter la demande d'examen préliminaire puhaite que l'ouverture de la phase nationale soit reportée à 30 mois à compter de la date de priorité à dans certains offices).
de in:	e la phase natior ternational ou da	mois à compter de la date de priorité, le déposant doit accomplir les démarches prescrites pour l'ouverture nale auprès de tous les offices désignés qui n'ont pas été élus dans la demande d'examen préliminaire ans une élection ultérieure avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou pas être élus pares qu'ils de cont pas liés par le chapitre !!

i Nom et adresse postale de l'administration chargée de la
recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 P.

evets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

John De Bruijn



Les présentes notes sont destinées à donner les instructions essentielles concernant le dépôt de modifications selon l'article 19. Les notes sont fondées sur les exigences du Traité de coopération en matière de brevets (PCT), du règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT. En cas de divergence entre les présentes notes et ces exigences, ce sont ces dernières qui priment. Pour de plus amples renseignements, on peut aussi consulter le Guide du déposant du PCT, qui est une publication de l'OMPI.

Dans les présentes notes, les termes "article", "règle" et "Instruction" renvoient aux dispositions du traité, de son règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT, respectivement.

INSTRUCTIONS CONCERNANT LES MODIFICATIONS SELON L'ARTICLE 19

Après réception du rapport de recherche internationale, le déposant a la possibilité de modifier une fois les revendications de la demande internationale. On notera cependant que, comme toutes les parties de la demande internationale (revendications, description et dessins) peuvent être modifiées au cours de la procédure d'examen préliminaire international, il n'est généralement pas nécessaire de déposer de modifications des revendications selon l'article 19 sauf, par exemple, au cas où le déposant souhaite que ces dernières soient publiées aux fins d'une protection provisoire ou a une autre raison de modifier les revendications avant la publication internationale. En outre, il convient de rappeler que l'obtention d'une protection provisoire n'est possible que dans certains Etats.

Quelles parties de la demande Internationale peuvent être modifiées?

Selon l'article 19, les revendications exclusivement.

Durant la phase internationale, les revendications peuvent aussi être modifiées (ou modifiées à nouveau) selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international. La description et les dessins ne peuvent être modifiées que selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international.

Lors de l'ouverture de la phase nationale, toutes les parties de la demande internationale peuvent être modifiées selon l'article 28 ou, le cas échéant, selon l'article 41.

Quand?

Dans un délai de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale ou de 16 mois à compter de la date de priorité, selon l'échéance la plus tardive. Il convient cependant de noter que les modifications seront réputées avoir été reçues en temps voulu si elles parviennent au Bureau international après l'expiration du délai applicable mais avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale (règle 46.1).

Où ne pas déposer les modifications?

Les modifications ne peuvent être déposées qu'auprès du Bureau international; elles ne peuvent être déposées ni auprès de l'office récepteur ni auprès de l'administration chargée de la recherche internationale (règle 46.2).

Lorsqu'une demande d'examen préliminaire international a été/est déposée, voir plus loin.

Comment?

Soit en supprimant entièrement une ou plusieurs revendications, soit en ajoutant une ou plusieurs revendications nouvelles ou encore en modifiant le texte d'une ou de plusieurs des revendications telles que déposées.

Une feuille de remplacement doit être remise pour chaque feuille des revendications qui, en raison d'une ou de plusieurs modifications, diffère de la feuille initialement déposée.

Toutes les revendications figurant sur une feuille de remplacement doivent être numérotées en chiffres arabes. Si une revendication est supprimée, il n'est pas obligatoire de renuméroter les autres revendications. Chaque fois que des revendications sont renumérotées, elles doivent l'être de façon continue (instruction 205.b)).

Les modifications doivent être effectuées dans la langue dans laquelle la demande internationale est publiée.

Quels documents dolvent/peuvent accompagner les modifications?

Lettre (instruction 205.b)):

Les modifications doivent être accompagnées d'une lettre.

La lettre ne sera pas publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées. Elle ne doit pas être confondue avec la "déclaration selon l'article 19.1)" (voir plus loin sous "Déclaration selon l'article 19.1)").

La lettre doit être rédigée en anglais ou en français, au choix du déposant. Cependant, si la langue de la demande internationale est l'anglais, la lettre doit être rédigée en anglais; si la langue de la demande internationale est le français, la lettre doit être rédigée en français.

Notes relatives au formulaire PCT/ISA/220 (première feuille) (janvier 1994)

NOTES RELATIVES AU FORMULAIRE PCT/ISA/220 (suite)

La lettre doit indiquer les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées. Elle doit indiquer en particulier, pour chaque reven dication figurant dans la demande internationale (étant entendu que des indications identiques concernant plusieurs revendications peuvent être groupées), si

- i) la revendication n'est pas modifiée;
- ii) la revendication est supprimée;
- iii) la revendication est nouvelle;
- iv) la revendication remplace une ou plusieurs revendications telles que déposées;
- v) la revendication est le résultat de la division d'une revendication telle que déposée.

Les exemples sulvants illustrent la manière dont les modifications doivent être expliquées dans la lettre d'accompagnement:

- [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 48 et qu'à la suite d'une modification de certaines revendications il s'élève à 51];
 "Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées portant les mêmes numéros; revendications 30, 33 et 36 pas modifiées; nouvelles revendications 49 à 51 ajoutées."
- [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 15 et qu'à la suite d'une modification de toutes les revendications il s'élève à 11];
 Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées 1 à 11."
- 3. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 14 et que les modifications consistent à supprimer certaines revendications et à en ajouter de nouvelles]: "Revendications 1 à 6 et 14 pas modifiées; revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15,16 et 17 ajoutées." ou "Revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15, 16 et 17 ajoutées; toutes les autres revendications pas modifiées."
- 4. [Lorsque plusieurs sortes de modifications sont faites]: "Revendications 1-10 pas modifiées; revendications 11 à 13, 18 et 19 supprimées; revendiations 14, 15 et 16 remplacées par la revendication modifiée 14; revendication 17 divisée en revendications modifiées 15, 16 et 17; nouvelles revendications 20 et 21 ajoutées."

"Déclaration selon l'article 19.1)" (Règle 46.4)

Les modifications peuvent être accompagnées d'une déclaration expliquant les modifications et précisant l'incidence que ces demières peuvent avoir sur la description et sur les dessins (qui ne peuvent pas être modifiés selon l'article 19.1)).

La déclaration sera publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées.

Elle doit être rédigée dans la langue dans laquelle la demandeinternationale est publiée.

Elle doit être succincte (ne pas dépasser 500 mots si elle est établie ou traduite en anglais).

Elle ne doit pas être confondue avec la lettre expliquant les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées, et ne la remplace pas. Elle doit figurer sur une feuille distincte et doit être munie d'un titre permettant de l'identifier comme telle, constitué de préférence des mots "Déclaration selon l'article 19.1)"

Elle ne doit contenir aucun commentaire dénigrant relatif au rapport de recherche internationale ou à la pertinence des citations que ce dernier contient. Elle ne peut se référer à des citations se rapportant à une revendication donnée et contenues dans le rapport de recherche internationale qu'en relation avec une modification de cette revendication.

Conséquence du fait qu'une demande d'examen préliminaire international ait déjà été présentée

Si, au moment du dépôt de modifications effectuées en vertu de l'article 19, une demande d'examen préliminaire international a déjà été présentée, le déposant doit de préférence, lors du dépôt des modifications auprès du Bureau international, déposer également une copie de ces modifications auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 62.2a), première phrase).

Conséquence au regard de la traduction de la demande internationalelors de l'ouverture de la phase nationale

L'attention du déposant est appelée sur le fait qu'il peut avoir à remettre aux offices désignés ou élus, lors de l'ouverture de la phase nationale, une traduction des revendications telles que modifiées en vertu de l'article 19 au lieu de la traduction des revendications telles que déposées ou en plus de celle-ci.

Pour plus de précisions sur les exigences de chaque office désigné ou élu, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

Notes relatives au formulaire PCT/ISA/220 (deuxième feuille) (janvier 1994)

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Rétérence du dossier du déposant ou du mandataire R99085		e transmission du rapport de recherche internationale V220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après
Demande internationale n°	Date du dépôt international (jour/mois/a	
PCT/FR 00/01912	04/07/2000	(jour/mois/année) 05/07/1999
Déposant	04/01/2000	03/01/1999
>		
RHODIA CHIMIE		
Le présent rapport de recherche internation déposant conformément à l'article 18. Une		de la recherche internationale, est transmis au national.
Ce rapport de recherche internationale co	mprend feuilles.	
X II est aussi accompagné d	l'une copie de chaque document relatif à	l'état de la technique qui y est cité.
Base du rapport		
a. En ce qui concerne la langue, la	recherche internationale a été effectuée s posée, sauf indication contraire donnée s	sur la base de la demande internationale dans la sous le même point.
la recherche international	e a été effectuée sur la base d'une tradu	ction de la demande internationale remise à l'administration.
la recherche internationale a été e	es de nucléotides ou d'acides aminés effectuée sur la base du listage des séque internationale, sous forme écrite.	divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), ences :
	e internationale, sous forme déchiffrable	par ordinateur.
	dministration, sous forme écrite.	
	dministration, sous forme déchiffrable pa elle le listage des séquences présenté p	ar écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la
divulgation faite dans la d	emande telle que déposée, a été fournie	
La déclaration, selon laqu du listage des séquences	elle les informations enregistrées sous fo présenté par écrit, a été fournie.	orme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles
2. II a été estimé que certa	ines revendications ne pouvaient pas	faire l'objet d'une recherche (voir le cadre l).
3. Il y a absence d'unité de	l'invention (voir le cadre II).	
4. En ce qui concerne le titre,		
TOTAL .	u'il a été remis par le déposant.	
Le texte a été établi par l'a	administration et a la teneur suivante:	
5. En ce qui concerne l'abrégé,		
<u> </u>	u'il a été remis par le déposant	
	is à l'administration dans un délai d'un m	conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut ois à compter de la date d'expédition du présent rapport
6. La figure des dessins à publier avec		=
suggérée par le déposant		Aucune des figures n'est à publier.
parce que le déposant n'a		n est a publiet.
parce que cette figure car	actérise mieux l'invention.	

RAPPORT DE REMHERCHE INTERNATIONALE

emande Internationale No PCT/FR 00/01912

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB. 7 C07C263/04 C07C265/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 CO7C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

BEILSTEIN Data, WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 955 898 A (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 1962 cité dans la demande exemple 1	1-4
A	R. APPEL ET AL.: "Die Reaktion von Triphenylphosphin/Tetrachlorkohlenstoff mit Carbamoylhalogeniden" CHEMISCHE BERICHTE, vol. 107, 1974, pages 2671-2674, XP002133040 WEINHEIM DE page 2672, alinéa 5 page 2673, alinéa 7	1

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
Catégories spéciales de documents cités: A° document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent E° document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date L° document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) O° document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens P° document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	 *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 21 novembre 2000	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 29/11/2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internati Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Pauwels, G
	1

INSTRNATIONAL SEARCH REPORT formation on patent family members

nternational Application No
PCT/FR 00/01912

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 955898 A		NONE	
			•
		·	



PCT

Translation INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference R99085	FOR FURTHER ACTION	SeeNotification	tionofTransmittalofInternational Preliminary n Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/FR00/01912	International filing date (day/n 04 July 2000 (04.0	•	Priority date (day/month/year) 05 July 1999 (05.07.99)
International Patent Classification (IPC) or n C07C 263/04	ational classification and IPC		
Applicant	RHODIA CHIM	IE	·
This international preliminary exami and is transmitted to the applicant act.	nation report has been prepared cording to Article 36.	by this Intern	ational Preliminary Examining Authority
2. This REPORT consists of a total of	6 sheets, including	g this cover s	heet.
amended and are the basis for	ed by ANNEXES, i.e., sheets of this report and/or sheets contain Administrative Instructions unde	ning rectificat	on, claims and/or drawings which have been tions made before this Authority (see Rule
These annexes consist of a tot	al of sheets.		
3. This report contains indications relati	ing to the following items:		
Basis of the report			
II Priority	•		
III Non-establishment o	f opinion with regard to novelty,	inventive ste	p and industrial applicability
IV Lack of unity of inve	ntion		
V Reasoned statement to citations and explana	under Article 35(2) with regard to tions supporting such statement	o novelty, inv	ventive step or industrial applicability;
VI Certain documents ci	ted		
VII Certain defects in the	international application		
VIII Certain observations	on the international application		
Date of submission of the demand	Date of	completion of	this report
30 January 2001 (30.01	.01)	20 Nov	vember 2001 (20.11.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authoriz	ed officer	
Facsimile No.	Telepho	ne No.	



International application No.

PCT/FR00/01912

I. Ba	asis	of the re	eport	
1. V	Vith	regard to	to the elements of the international application:*	
		the inte	ternational application as originally filed	
	\leq	the desc	scription:	
		pages		ginally filed
		pages	filed with	the demand
		pages .	, filed with the letter of	
	abla	the clair	aims:	
		pages		ginally filed
		pages	, as amended (together with any statement under	er Article 19
		pages	, filed with	
_	_	pages -	, filed with the letter of	
L		the drav	awings:	
		pages	, as ori	
		pages	, filed with	
	_	pages	, filed with the letter of	
	ti	he sequer	ence listing part of the description:	
		pages _	, as ori	ginally filed
		pages _	, filed with	
		pages _	, filed with the letter of	
th	ie in	ternations elements the lang the lang	to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language and application was filed, unless otherwise indicated under this item. Into were available or furnished to this Authority in the following language Into guage of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). Inguage of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). Inguage of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 3).	which is:
3. W pr	vith relin	ninary ex containe	to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the inxamination was carried out on the basis of the sequence listing: ned in the international application in written form. ogether with the international application in computer readable form.	nternational
			ned subsequently to this Authority in written form.	
		furnishe	ned subsequently to this Authority in computer readable form.	
			tatement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclostational application as filed has been furnished.	ure in the
L	ل		atement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence arnished.	listing has
4. [tł	the description, pagesthe claims. Nosthe drawings. sheets/fig	
5.		This repo	port has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**	dered to go
in an	this d 70	report ().17).	sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (i	referred to Rule 70.16
** .4n	y re	placemen	ent sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.	



International application No.

PCT/FR00/01912

III. Non-	establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
1. The q	questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non obvious), or to be trially applicable have not been examined in respect of:
	the entire international application.
\boxtimes	claims Nos9
becaus	
	the said international application, or the said claims Nos relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination (specify):
⊠ S∈	the description. claims or drawings (indicate particular elements below) or said claims Nos. 9 are so unclear that no meaningful opinion could be formed (specify): See separate sheet
	the claims, or said claims Nos are so inadequately supported by the description that no meaningful opinion could be formed.
	no international search report has been established for said claims Nos
sequence	ingful international preliminary examination cannot be carried out due to the failure of the nucleotide and/or amino acid the listing to comply with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions: the written form has not been furnished or does not comply with the standard.
	the computer readable form has not been furnished or does not comply with the standard.



ernational application No.

PCT/FR 00/01912

Supplemental Be (To be used wher	ox the spa	ace in any	of the preceding boxes is not suffic	cient)	
Continuation of:	III	. 1			
See	Box	VIII	hereinafter.		
					,

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement			
Novelty (N)	Claims	6, 8, 13	YES
	Claims	1-5, 7, 10-12, 14 and 15	NO
Inventive step (IS)	Claims	13	YES
	Claims	6, 8	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO

- 2. Citations and explanations
 - 1. Reference is made to the following document:

D1: GB 955 898 A (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 1962 (cited in the application)

Said document discloses, in Example 1 thereof, a method for producing aromatic isocyanate, including the treatment of p-trichloromethylphenyl isocyanate using HF to produce an intermediate mixture of carbamoyl fluoride p-trifluoromethylphenyl and carbamoyl fluoride p-chlorodifluoromethylphenyl, which are, in turn, converted into the corresponding isocyanate by adding xylene as a solvent and heating to 135°C.

In Example 2, an o-chlorobenzyl isocyanate is converted in the same manner into o-difluoromethylphenyl and o-chlorofluoromethylphenyl isocyanate by heating to 120°C in the chlorobenzene.

It follows that the subject matter of Claims 1-5, 7, 10-12, 14 and 15 is not novel under the terms of PCT Article 33(2).

2. The subject matter of Claims 6 and 8 differs from D1 by virtue of the fact that the carbamoyl and the HF are added to the solvent, whereas in D1, the solvent is added to the reaction medium containing the carbamoyl and the HF.

According to the application, this leads to a very marked difference in yield because the trifluoromethylphenyl isocyanate is produced with a yield of 35% in D1 and of 76 to 92% in the present application (see the table on page 7).

On the basis of technical knowledge, the present Authority considers that it is highly unlikely that such a difference in yield is simply due to the order in which the reagents and the solvent are added. It follows that the technical features of Claims 6 and 8 alone most probably do not solve the technical problem of enhancing yield in comparison with the method of D1 and, as a result, said claims are not inventive under the terms of PCT Article 33(3).

The subject matter of Claim 13 does not appear to be disclosed or suggested by the available prior art (PCT Article 33(2) and 33(3)).

It appears more likely that the considerable difference in yield between the method of D1 and that of the present application is explained by the non-obvious selection of this technical feature.



The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

VII. Certain defects in the international application	VII.	Certain	defects	in the	international	application
---	------	---------	---------	--------	---------------	-------------

The terms "advantageously", "such as" or "preferentially"
in the claims are not considered to have a limiting
effect on the scope of said claims.



national application No.
PCT/FR 00/01912

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The subject matter of Claim 9 is especially vague and the present Authority does not, in particular, understand what the applicant means by the expression "in the last 10 90% of the reaction time". Furthermore, contrary to the requirements of PCT Article 6, this claim does not appear to be supported by the description.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle Bureau international



(43) Date de la publication internationale 11 janvier 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale WO 01/02347 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷: C07C 263/04, 265/12
- (21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR00/01912

- (22) Date de dépôt international: 4 juillet 2000 (04.07.2000)
- (25) Langue de dépôt:

français

(26) Langue de publication:

français

- (30) Données relatives à la priorité: 99/08647 5 juillet 1999 (05.07.1999) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): GUIDOT, Gilbert [FR/FR]; Rue Florian, F-30350 Massanes (FR). ROCHIN, Christophe [FR/US]; 21 Heritage Boulevard, Princeton, NJ 08540 (US). SAINT-JALMES, Laurent [FR/FR]; 16, rue Latouche Tréville, F-69330 Meyzieu (FR).

- (74) Mandataire: RICALENS, François; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Dourner, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).
- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR DEHYDROGENOFLUORINATION OF AN AROMATIC CARBAMOYL FLUORIDE

(54) Titre: PROCEDE DE DESHYDROGENOFLUORATION D'UN FLUORURE DE CARBAMOYLE AROMATIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a method for dehydrogenofluorination for transforming an aromatic carbamoyl fluoride into the corresponding isocyanate. Said method is characterised in that it consists in subjecting said carbamoyl fluoride to a temperature not less than 80 °C, in a solvent and at said temperature, said carbamoyl fluoride is in dissolved state or finely dispersed in the solvent. The invention is applicable to organic synthesis.

(57) Abrégé: La présente invention a pour objet un procédé de déshydrogénofluoration permettant de passer d'un fluorure de carbamoyle aromatique à l'isocyanate correspondant. Ce procédé est caractérisé par le fait que l'on soumet ledit fluorure de carbamoyle à une température au moins égale à 80°C, dans un solvant et qu'à ladite température, ledit fluorure de carbamoyle est à l'état dissous ou finement dispersé dans le solvant. Application à la synthèse organique.



WO 01/02347 PCT/FR00/01912

PROCEDE DE DESHYDROGENOFLUORATION D'UN FLUORURE DE CARBAMOYLE AROMATIQUE

La présente invention a pour objet un procédé permettant le traitement d'un fluorure de carbamoyle aromatique pour conduire à l'isocyanate correspondant.

La présente invention a plus particulièrement pour objet un procédé du type précédent qui permette d'obtenir un bon taux de transformation, un bon rendement de transformation, c'est-à-dire une bonne sélectivité, et un bon de rendement de réaction.

10

15

20

25

35

Les fluorures de carbamoyle sont des composés assez rares mais dont l'intérêt s'est vu relancé par le rôle grandissant des dérivés fluorés dans la pharmacologie et dans l'agrochimie. En effet, une des techniques les plus classiques pour synthétiser des dérivés présentant un carbone aliphatique perfluoré, consiste à bloquer les éventuelles anilines sous la forme d'un isocyanate, à chlorer (en général la position dérivé alcoylé au moyen de chlore radicalaire, puis traiter le dérivé chloré obtenu par un milieu fluoré, en général un milieu contenant de l'acide fluorhydrique en phase liquide. Au cours de ce type de procédé, la première réaction qui prend place est l'addition de l'acide fluorhydrique sur la fonction isocyanate pour donner un fluorure de carbamoyle.

Ce fluorure de carbamoyle est très difficile à transformer en isocyanate. Ceci est grand dommage car l'isocyanate est un intermédiaire très réactif permettant de nombreuses synthèses et en particulier permettant une libération facile de l'aniline correspondante.

La première partie des réactions est décrite dans différents documents et en particulier dans le document EP-A 152 310 et le document EP-A 129 214. En ce qui concerne le passage du fluorure de carbamoyle à l'isocyanate, le brevet britannique n° 955 898, publié le 22 avril 1964, au nom de la société BAYER indique la possibilité de réaliser cette réaction, notamment à l'exemple 1. Toutefois, la technique utilisée conduit à un faible rendement (35%), la réaction étant, semble-t-il, très difficile et conduisant notamment à des produits lourds et qualifiés de résines.

C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir un procédé permettant le passage de fluorure de carbamoyle à une fonction isocyanate dans des conditions opératoires aisées à mettre en œuvre et permettant de bons rendements de réaction, ainsi qu'une bonne sélectivité.

.10

15

20

25

30

Une des principales difficultés rencontrées au cours de l'étude qui a mené à la présente invention réside dans la très grande réactivité du fluorure de carbamoyle vis-à-vis de lui-même ou vis-à-vis de noyaux aromatiques riches.

Ces buts et d'autres, qui apparaîtront, par la suite sont atteints au moyen d'un procédé de déshydrofluoration permettant de passer d'un fluorure de carbamoyle aromatique à un isocyanate, dans lequel l'on soumet ledit fluorure de carbamoyle à une température au moins égale à 80°C, avantageusement au moins égale à 90°C dans un solvant et qu'à ladite température d'au moins 80°C, ledit fluorure de carbamoyle est à l'état dissous ou finement dispersé dans ledit solvant.

Selon la présente invention, on a pu ainsi démontrer que le caractère finement dispersé ou le caractère dissous du fluorure de carbamoyle à une température où il est réactif, jouait un rôle clé dans l'obtention avec un bon rendement de l'isocyanate.

On mènera de préférence la réaction à une température au plus égale à 150°C.

Ledit solvant présente un point d'ébullition (commençant en cas de mélange) avantageusement d'au moins 100°C, plus préférentiellement d'au moins 120°C.

Il est préférable de s'arranger pour que la pression dans le réacteur soit telle que le solvant soit en ébullition (c'est-à-dire dans la très grande majorité des cas à reflux). On choisira ainsi une pression supérieure à la pression atmosphérique si le solvant présente un point d'ébullition plus bas que la température à laquelle on désire travailler, et une pression inférieure à la pression atmosphérique lorsque le solvant aura un point d'ébullition plus élevé que la température à laquelle on désire travailler.

Selon une des mises en œuvre préférées de la présente invention, le solvant, qui peut d'ailleurs être un mélange de solvants, est choisi parmi ceux qui sont miscibles avec l'acide fluorhydrique.

Cette miscibilité peut être partielle ou totale, mais il est préférable que la miscibilité soit telle que le solvant, ou le mélange de solvants, choisi présente une capacité à dissoudre l'acide fluorhydrique au moins égale à 5% en volume, de préférence au moins égale à 10% en volume. Cette solubilité présente un intérêt considérable, car cette miscibilité du solvant avec l'acide fluorhydrique permet d'utiliser ce dernier comme tiers-solvant facilitant la solubilisation du fluorure de carbamoyle dans le mélange réactionnel.

Aussi, selon un mode préféré de la présente invention, on utilise l'acide fluorhydrique pour faciliter l'introduction du fluorure de carbamoyle dans le

15

être introduite à haute température. Au cours du chauffage ou au cours de l'introduction, lorsque le fluorure de carbamoyle est introduit dans un pied de solvant, l'acide fluorhydrique aidant à la solubilisation est éliminé, mais en s'éliminant, il laisse le fluorure de carbamoyle sous une forme soit très divisée, soit même dissoute au sein du solvant utilisé.

Selon une mise en œuvre préférée, lors de l'introduction du fluorure de carbamoyle, le rapport entre l'acide fluorhydrique et le fluorure de carbamoyle (rapport HF sur fluorure de carbamoyle) est au moins égal à 2, avantageusement à 3, de préférence à 4.

Selon une des mises en œuvre préférées de la présente invention, l'addition de fluorure de carbamoyle est réalisée sous la forme d'une solution de ce dernier dans de l'acide fluorhydrique, en respectant les rapports indiqués ci-dessus.

Les meilleurs résultats obtenus correspondent à l'addition d'une solution de fluorure de carbamoyle sur un pied de solvant se trouvant à la température de réaction.

Cette solution est avantageusement une solution dans l'acide fluorhydrique comme indiqué précédemment.

Dans le cas d'une addition sur un pied de solvant, l'addition doit être menée de manière à contrôler le rapport entre l'acide fluorhydrique présent dans le milieu réactionnel, dans ce cas particulier y compris celui additionné plus exactement en équilibre avec le fluorure de carbamoyle et le substrat.

En d'autres termes, le rapport de l'acide fluorhydrique [le libre et celui additionné sur une fonction isocyanate (c'est-à-dire sous la forme de fluorure de carbamoyle)] et les fonctions isocyanate réelles ou masquées sous la forme de fluorure de carbamoyle, est avantageusement au plus égal à 5, de préférence au plus égal à 0,3, plus préférentiellement au plus égal 0,1. Cette condition implique une addition relativement lente du fluorure de carbamoyle.

Selon la présente invention, il est particulièrement avantageux d'éviter la présence d'impuretés ayant un chlore en position benzylique, car dans le cadre de cette réaction, ces impuretés semblent très réactives et détruiraient un certain nombre de substrats ou de composés en dérivant.

A titre indicatif, il est préférable que le nombre de molécules porteuses de chlore en fonction benzylique soit au plus égal à 0,5 à 5%, avantageusement à 2%, de préférence à 1% des fluorures de carbamoyle à traiter.

Les substrats les plus adaptés à la présente invention sont des fluorures de carbamoyle qui comportent un carbone aliphatique d'hybridation sp³ porteur d'au moins deux fluors. Ce carbone aliphatique est en général benzylique, c'est-

à-dire qu'il est directement rattaché à un noyau aromatique. Toutefois il peut être rattaché au noyau aromatique par l'intermédiaire d'un chalcogène (notamment oxygène).

La présente invention est particulièrement adaptée au cas où ledit noyau aromatique est celui portant l'azote de la fonction carbamoyle.

Un tel substrat peut comporter plusieurs de ces carbones aliphatiques porteurs d'au moins deux fluors.

Ainsi le substrat répond avantageusement à la formule :

$$(R)_m$$
 - Ar(- $(CX_2)_p$ -GEA)-NH-CO-F

10 **où** :

25

30

- Ar signifie un reste aromatique présentant avantageusement au moins l'une,
 de préférence deux, plus préférentiellement trois des caractéristiques suivantes :
 - le reste est mononucléaire, c'est-à-dire ne comporte qu'un noyau ;
 - le reste est avantageusement homocyclique;
 - le reste est à six chaînons :
- les X semblables ou différents représentent un fluor ou un radical de formule
 C_nF_{2n+1} avec n entier au plus égal à 5 de préférence à 2;
- p représente un entier au plus égal à 2 ;
- GEA représente un groupe hydrocarboné, un groupe électroattracteur dont les éventuelles fonctions sont inertes dans les conditions de la réaction, avantageusement fluor ou un reste perfluoré de formule C_nF_{2n+1} avec un entier au plus égale à 8, avantageusement à 5.

Le nombre total de carbone de -(CX₂)_p-GEA est avantageusement compris entre 1 et 15, de préférence entre 1 et 10.

- m est 0 ou un entier choisi dans l'intervalle fermé (c'est-à-dire comprenant les bornes) 1 à 4;
- R est un substituant inerte dans les conditions opératoires, avantageusement choisi parmi les halogènes avantageusement légers (c'est à dire chlore et fluor) et les radicaux hydrocarbonés, de préférence alcoyle, aryle, alcoylchalcogényle (tel que alcoyloxyle), arylchalcogényle (tel que aryloxyle).

Le composé substrat peut notamment être de formule (les substituants éventuels inertes dans les conditions réactionnelles ne sont pas figurés) :

Avantageusement, R est un radical hydrocarboné aryle ou alcoyle, avantageusement d'au plus 10 atomes de carbone, de préférence d'au plus 5 atomes de carbone, R peut également être des fonctions carboxyle, des nitriles, des cétones et des fluorocarbonyles.

Les substituants préférés sont soit rien, c'est-à-dire de l'hydrogène, soit des aryles ou des alcoyles ou des alcoyloxyles.

R ou du moins l'un des R peut également être un groupement comprenant un carbone porteur de deux fluors au moins, de formule CX_{2p} -GEA comme précédemment.

10

15

Les exemples suivants illustrent l'invention.

Exemple 1

Elimination de l'acide fluorhydrique dans un solvant susceptible de dissoudre le fluorure de carbamoyle

Dans un réacteur capable de supporter l'acide fluorhydrique en Téflon de 180 ml, chauffé par bain d'huile régulé et sous agitation magnétique, on charge du fluorure de carbamoyle solide (0,1 mol). Puis du trichlorobenzène (chloré en position 1, 3, 4) en quantité de 100,4 g est chargé.

On obtient une suspension facilement à chauffer. On chauffe progressivement à 80°C, le milieu devient homogène et translucide, jaune orangé. Un dégagement gazeux commence aux alentours de 100°C et devient important à partir de 105°C. La température est montée à 125°C et chauffée pendant 7 h. Après refroidissement, on récupère une masse correspondant à un rendement isolé de 80%.

Le composé est ensuite soumis à une distillation et l'on récupère un rendement de 73% en solution dans le trichlorobenzène, quelques résines restant dans le culot de distillation.

Exemple 2

30

35.

Différents essais ont été faits en utilisant le monochlorobenzène comme solvant selon divers modes opératoires. Le mode opératoire le plus couramment utilisé est le suivant :

A) préparation de la solution de fluorure de carbamoyle

On introduit dans un réacteur de l'HF à une température de -5°C. On introduit alors à la température de fluoration désirée, le trichlorométhyle phénylisocyanate que l'on désire transformer, la fluoration dure 1h30, sauf indiquée différemment dans le tableau subséquent, et une opération de finition est menée à la température indiquée dans le tableau pendant 4 h. On

5

10

observera que lorsque toutes les choses sont égales par ailleurs sauf la température de finition, les rendements sont meilleurs lorsque la température de finition est menée à une température relativement élevée, c'est-à-dire aux alentours de 20-25°C. Ce phénomène montre l'influence extrêmement néfaste de faibles quantités de dérivés restant chlorés une fois en position benzylique.

B) Rétrogradation en isocyanate

La solution de fluorure de carbamoyle ayant subi ou non une élimination de l'HF préalable, est introduite dans un réacteur dans les conditions spécifiées dans le tableau ci-après. Les conditions de chauffe de pression et de température sont également spécifiées dans le tableau.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

10

15

20

30

Commentaire sur les résultats ci-dessus

Les tests HF 07 et HF 08 quoique pas vraiment mauvais, donnent un rendement relativement médiocre en isocyanate final. L'explication de ce phénomène est liée à la faible température de finition qui laisse une proportion non négligeable supérieure à 2 ou 3% en monochloro-difluorométhylphényle.

Une autre raison pour laquelle l'essai HF 07 est médiocre, réside dans la rapidité de la coulée qui ne dure que 1h45 alors que dans les autres cas elle dure significativement plus longtemps.

Pour les essais HF 07 et HF 08, les données sur les impuretés manquent, aussi ne peut-on pas en conclure beaucoup plus. Pour les tests pour lesquels cette donnée est présente, on peut utiliser le rapport isocyanate/biuret comme indice de la sélectivité de la réaction.

La réaction HF 09 donne de très bons résultats, tant au niveau du rendement global, qu'au niveau de la pureté du produit obtenu. Cela démontre l'intérêt d'une part d'ajouter le fluorure de carbamoyle sous une forme dissoute dans l'acide fluorhydrique, et d'autre part de travailler avec un rapport HF/fluorure de carbamoyle élevé. Dans ce cas-là, le rapport HF/isocyanate est de 10, ce qui correspond au rapport acide fluorhydrique/fluorure de carbamoyle de 9. Les résultats des essais HF 10 et HF 11 sous vide sont certes bons, mais un peu décevants compte tenu du fait d'avoir travaillé sous vide. Cependant, la vitesse d'addition ou la vitesse de montée en température était sans doute un peu trop élevée.

L'essai HF 12 est très similaire à l'essai HF 09, mais la différence avec celuici vient du fait de la moins grande teneur d'acide fluorhydrique dans le mélange, plus exactement la solution additionnée.

Dans le test HF 13, on retrouve des niveaux d'acide fluorhydrique élevés, et donc une sélectivité de la réaction bien meilleure.

Les essais HF 15 et HF 16 montrent l'effet de l'augmentation de la pression, lequel n'est pas extrêmement favorable.

REVENDICATIONS

1. Procédé de déshydrogénofluoration permettant de passer d'un fluorure de carbamoyle aromatique à l'isocyanate correspondant, caractérisé par le fait que l'on soumet ledit fluorure de carbamoyle à une température au moins égale à 80°C, avantageusement au moins égale à 90°C dans un solvant et que, à ladite température d'au moins 80°C, ledit fluorure de carbamoyle est à l'état dissous ou finement dispersé dans le solvant.

10

20

30

35

5

- 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite température de réaction est au plus égale à 150°C.
- 3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que ledit solvant présente un point d'ébullition d'au moins 100°C, avantageusement 120°C.
 - 4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que la réaction est menée à une pression telle que, à la température de réaction, le solvant soit en ébullition.
 - 5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le solvant est choisi parmi ceux qui sont miscibles avec l'acide fluorhydrique, avantageusement parmi les dérivés aromatiques halogénés non réactifs avec le fluorure de carbamoyle.
 - 6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que ledit fluorure de carbamoyle est introduit dans le solvant avec de l'acide fluorhydrique, avantageusement sous la forme d'une solution dans de l'acide fluorhydrique anhydre.
 - 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le rapport entre l'acide fluorhydrique et le fluorure de carbamoyle (HF/fluorure de carbamoyle) est au moins égal à 2, avantageusement à 3, de préférence à
 - 8. Procédé selon les revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'addition du fluorure de carbamoyle, avantageusement sous la forme d'une solution,

10 -

a lieu progressivement sur un pied de solvant porté à la température de réaction choisie.

9. Procédé selon les revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'addition est menée à une vitesse telle que dans les dix derniers 90% de la durée de réaction située au-dessus de 100°C, avantageusement de 90°C, le rapport molaire entre acide fluorhydrique et isocyanate (acide HF/isocyanate aromatique) soit toujours inférieur à 0,5, avantageusement à 0,3, de préférence à 0,1.

10. Procédé selon les revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que le substrat fluorure de carbamoyle comporte un carbone aliphatique c'est-à-dire d'hybridation sP³ porteur d'au moins deux fluors.

- 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que ledit carbone aliphatique porteur d'au moins deux fluors est benzylique, c'est-à-dire qu'il est directement rattaché à un noyau aromatique.
- 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que ledit noyau aromatique est celui portant l'azote de la fonction carbamoyle.
 - 13. Procédé selon les revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que le mélange réactionnel comporte moins de 1% par rapport au fluorure de carbamoyle initial exprimé en mole d'impuretés présentant un chlore en position benzylique.
 - 14. Procédé selon les revendications 1 à 13, caractérisé par le fait que substrat répond à la formule :

30 **où** :

25

- Ar est un reste aromatique ;
- les X semblables ou différents représentent un fluor ou un radical de formule C_nF_{2n+1}, avec n entier au plus égal à 5, de préférence à 2;
- p représente un entier au plus égal à 2 ;
- GEA représente un groupe hydrocarboné, un groupe électroattracteur dont les éventuelles fonctions sont inertes dans les conditions de la réaction, avantageusement fluor ou un reste perfluoré de formule C_nF_{2n+1},

Le nombre total de carbone de $-(CX_2)_p$ -GEA est avantageusement compris entre 1 et 15, de préférence entre 1 et 10.

- m est 0 ou un entier choisi dans l'intervalle fermé (c'est-à-dire comprenant les bornes) 1 à 4;
- R représente des radicaux, semblables ou différents, choisis parmi les halogènes avantageusement légers (c'est à dire chlore et fluor) et les radicaux hydrocarbonés, de préférence alcoyle, aryle, alcoylchalcogényle (tel que alcoyloxyle), arylchalcogényle (tel que aryloxyle).
- 10 15. Procédé selon les revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que les solvants sont choisis parmi les chlorobenzènes, avantageusement monochloro, dichloro et trichlorobenzènes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter anal Application No PCT/FR 00/01912

	·	•3	PCI/FR 00	/01912
A. CLASSIF	TICATION OF SUBJECT MATTER C07C263/04 C07C265/12		-	1
		•		
	International Patent Classification (IPC) or to both national classifica SEARCHED	non and IPC	<u> </u>	
	cumentation searched (classification system followed by classification	n symbols)		
IPC 7	C07C		٠.	
٠,			<i>.</i>	
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that st	ich documents are incl	luded in the fields so	earched
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data bas	e and where practica	l search terms user	<u> </u>
				,
PETESII	EIN Data, WPI Data, EPO-Internal, CH	EN ADS DALA		
	*			
		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · ·	
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	·	·	· ·
Category •	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages		Relevant to claim No.
Α	GB 955 898 A (FARBENFABRIKEN BAYE 1962	R AG)		1-4
	cited in the application example 1			
A [']	R. APPEL ET AL.: "Die Reaktion v		*	1
	Triphenylphosphin/Tetrachlorkohle mit Carbamoylhalogeniden" CHEMISCHE BERICHTE,	nstott	•	
	vol. 107, 1974, pages 2671-2674, XP002133040		•	*
	WEINHEIM DE			
	page 2672, paragraph 5 page 2673, paragraph 7	•		
		. *	į	
		• •	•	
Furti	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family	members are listed	in annex.
Special ca	tegories of cited documents :	'T' later document pul	blished after the Inte	rnational filing date
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but clied to be of particular relevance "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but clied to understand the principle or theory underlying the invention				
E earlier document but published on or after the international *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to				
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or involve an inventive step when the document is taken alone which is cited to establish the publication date of another which is cited to establish the publication date of another claimed invention claimed invention countries the publication of their special reason (as specified)				
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled				
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *&* document member of the same patent family				
Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search				
2	21 November 2000 29/11/2000			
Name and	Name and mailing address of the ISA Authorized officer			
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk				į
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Pauwel:	s, G	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter mai Application No PCT/FR 00/01912

Patent documer		Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
GB 955898	Α .		NONE	 . • •	·	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem : Internationale No PCT/FR 00/01912

A. CLASSEI CIB 7	MENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE C07C263/04 C07C265/12		
Selon ta clas	ssification internationale des brevets (CIB) ou à la tois selon la classific	ation nationale et la CIB	
B. DOMAIN	IES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
	ion minimate consultee (système de classification suivi des symboles d	e dassement)	
CIB 7	C07C		ş -
Documentat	ion consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où	ces documents relèvent des domaines s	ur lesquels a porté la recherche
	mées electronique consultée au cours de la recherche internationale (n		ote, termes de recherche utilises)
BEILST	EIN Data, WPI Data, EPO-Internal, CHE	M ABS Data	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'Indication o	les passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 955 898 A (FARBENFABRIKEN BAYER 1962	AG)	1–4
	cité dans la demande exemple 1		
A	R. APPEL ET AL.: "Die Reaktion vo Triphenylphosphin/Tetrachlorkohlen mit Carbamoylhalogeniden" CHEMISCHE BERICHTE, vol. 107, 1974, pages 2671-2674, XP002133040 WEINHEIM DE page 2672, alinéa 5		1
	page 2673, alinéa 7		
1		•	
1			
Vois	la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	X Les documents de familles de br	evets sont indiqués en annexa
Categorie	s spéciales de documents cités;		
"A" docum	rt ent définissant l'état général de la technique, non déré comme particulièrement pertinent	document utilérieur publié après la dat date de priorité et n'appartenenant p technique pertinent, mais cité pour c ou la théorie constituant la base de l'	as à l'état de la omprendre le principe
ou ap	ika Cale Gale	C document particulièrement pertinent; l être considérée comme nouvelle ou	
priorit autre	cristiou on born rine usizou abecrate (rere dr. tudidnee)	inventive per rapport au document co document particulièrement pertinent; ne peut être considérée comme impl	linven tion revendiquée : : : : : : : : : : : : : : : : : : :
'P" docum	nent se référant à une divutgation orale, à un usage, à exposition ou tous autres moyens ent publié avant la date de dépôt international, mais preuragent à la date de priorité respondingée	iorsque le document est associé à un documents de même nature, cette ci pour une personne du mêtler L' document qui fait partie de la même fi	ombinaison étant évidente
	rieurement à la date de priorité revendiquée *6 uelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport	
	21 novembre 2000	29/11/2000	
Nom et adr	esse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2	Fonctionnaire autorisé	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Pauwels, G	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de families de brevets

Dem Internationale No PCT/FR 00/01912

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 955898 A		AUCUN	